

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 635 273 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94401640.1**

(51) Int. Cl.⁶ : **A61L 2/18, C01B 15/037,
A01N 59/00**

(22) Date de dépôt : **18.07.94**

(30) Priorité : **22.07.93 FR 9309061**

(43) Date de publication de la demande :
25.01.95 Bulletin 95/04

(84) Etats contractants désignés :
AT BE DE ES FR GB IT NL

(71) Demandeur : **CHEMOXAL S.A.**
75 quai d'Orsay
F-75321 Paris 07 (FR)

(72) Inventeur : **Grimberg, Aurélie**
Budapeststrasse 17
D-18057 Rostock (DE)

Inventeur : **Declerck, Gérard**
2 Place Charles de Gaulle
F-95210 Saint-Gratien (DE)
Inventeur : **Rabillier, Jean-Marc**
1 Place Martin Luther King,
Central Park
F-78280 Guyancourt (FR)
Inventeur : **Soumarmon, Raymond**
17 avenue Alsace Lorraine,
Bât. 3
F-93130 Noisy le Sec (FR)

(74) Mandataire : **Le Moenner, Gabriel et al**
Société l'Air Liquide
Chef du Service Brevets et Marques
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

(54) **Procédé de traitement d'un article et nouvelle solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.**

(57) Un procédé de traitement d'un article par aspersion sur l'une au moins de ses surfaces d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène stabilisée exclusivement par un acide phosphonique organique.
Une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté dont le résidu sec est inférieur à 120 mg/kg et la conductivité est inférieure à 120 μ S/cm, cette solution aqueuse étant stabilisée exclusivement par un acide phosphonique organique.

EP 0 635 273 A1

Oberfläche *Beispiel*

La présente invention est relative à un procédé de traitement d'un article par aspersion sur l'une au moins de ses surfaces d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, en vue notamment de désinfecter ou stériliser ledit article, ainsi qu'à une nouvelle solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, pouvant être mise en oeuvre dans ledit procédé.

Il est connu que la désinfection ou la stérilisation d'articles tel des aliments ou des emballages comme des emballages de produits cosmétiques, de produits pharmaceutiques, ou d'aliments peuvent être réalisées au moyen de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène. A cet effet, on peut, par exemple, tremper l'article à traiter dans un bain constitué par une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène ou asperger l'article au moyen d'une telle solution aqueuse.

Généralement, pour une meilleure efficacité, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est utilisée à chaud.

Les procédés par aspersion permettent un contact optimum de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène avec toutes les surfaces de l'article traité.

Après aspersion, l'article est habituellement séché par exemple avec de l'air chaud stérile pour éliminer toute trace de peroxyde d'hydrogène de la surface traitée. L'aspersion est effectuée avec un système d'aspersion, par exemple des buses d'aspersion. Lorsque la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est aspergée à chaud sur l'article, le système d'aspersion peut comprendre, à la sortie des buses d'aspersion, un dispositif du type Thermocoax, comportant un tube et un four coaxial, permettant de porter la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à la température désirée. Ce tube peut comporter de manière connue en soi des moyens permettant une meilleure dispersion de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène sur la surface de l'article traité. Un tel moyen peut consister notamment en des ressorts et des vrilles.

Cependant, les solutions de peroxyde d'hydrogène habituellement mises en oeuvre dans ce type de procédé entraînent la formation d'un dépôt, d'où un encrassement progressif du système d'aspersion et un grippage des pièces mécaniques mobiles.

Il est alors nécessaire de nettoyer régulièrement, généralement une fois par jour ou, au mieux, une fois tous les deux jours, le système d'aspersion, faute de quoi ce dernier se bouche complètement. Or un nettoyage aussi fréquent du système d'aspersion oblige à arrêter la chaîne de traitement ce qui entraîne naturellement une diminution de rendement, ainsi qu'une augmentation des coûts de production.

La demanderesse a pu mettre en évidence que l'encrassement du système d'aspersion pouvait être attribué, en grande partie, à la nature de l'agent de stabilisation contenu dans la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Ces agents de stabilisation consistent classiquement en l'acide phosphorique, des oxydes d'étain, tel le stannate de sodium, l'acide dipicolinique, le pyrophosphate acide de sodium, ou des acides phosphoniques organiques ou leur sels. Les acides phosphoniques organiques ne sont habituellement utilisés qu'en association avec d'autres agents stabilisants en particulier des oxydes d'étain. De telles associations sont par exemple décrites dans le brevet FR-1.473.779. L'utilisation d'acides phosphoniques organiques non associés à d'autres agents stabilisants n'a été décrite que pour des procédés très particuliers. Ainsi le brevet US 3.234.140 décrit des bains de traitement à base de peroxyde d'hydrogène dilué pour le blanchiment de matériaux celluloses. Le pH de ces bains est ajusté à une valeur comprise entre 7,5 et 12,5 et ils sont stabilisés avec des acides phosphoniques organiques. Le peroxyde d'hydrogène utilisé pour une telle application est de qualité industrielle, c'est-à-dire non débarrassé de ses composés carbonés et des ses métaux provenant de son procédé de préparation.

Un premier objet de la présente invention consiste alors en un procédé de traitement d'un article par aspersion d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène permettant de réduire notablement le grippage des pièces mécaniques mobiles et l'encrassement du système d'aspersion, et donc d'éviter ainsi un nettoyage trop fréquent de ce dernier avant qu'il ne se bouche.

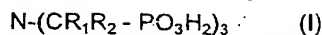
Un autre objet de l'invention consiste en une nouvelle solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène stabilisée.

La présente invention consiste en un procédé de traitement d'un article par aspersion sur l'une au moins de ses surfaces d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce que la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène aspergé est stabilisée exclusivement par un acide phosphonique organique.

Ce procédé permet d'une manière surprenante de diminuer l'encrassement du système d'aspersion et donc d'éviter à avoir à le nettoyer tous les jours, ou au mieux, une fois tous les deux jours. Il a ainsi pu être constaté qu'un nettoyage hebdomadaire du système d'aspersion pouvait être tout à fait suffisant, cela en évitant tout risque de bouchage. De plus, les acides phosphoniques organiques utilisés comme seuls agents stabilisants, permettent de conférer une très bonne stabilité à la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

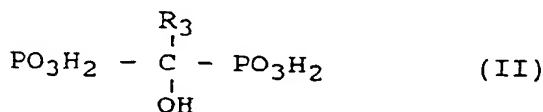
Dans le cadre de la présente invention, l'acide phosphonique organique peut être choisi dans le groupe constitué par

(i) les composés de formule (I)



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en $C_1 - C_4$, et

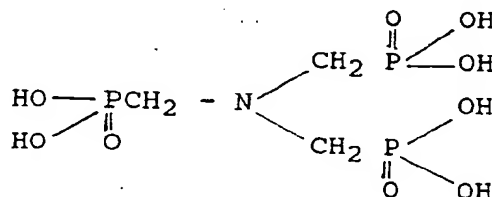
(ii) les composés de formule (II) :



dans laquelle R_3 représente l'hydrogène ou un radical alkyle en $C_1 - C_4$.

A titre de composés de formule (II) ci-dessus, on peut citer, l'acide-1-hydroxyéthylène-1,1,diphosphonique.

L'acide phosphonique organique préféré pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention est l'acide amino-tris-méthylène-phosphonique, de formule :



Un acide phosphonique organique tout particulièrement préféré consiste en l'acide -1- hydroxyéthylène - 1, 1, diphosphonique.

Habituellement, la concentration en acide phosphonique organique dans la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est, selon l'invention, inférieure à 50 mg/kg et de préférence, elle est comprise entre 10 et 30 mg/kg.

La concentration en peroxyde d'hydrogène dans ladite solution aqueuse peut être comprise entre 15% et 70%, en poids, de préférence entre 30% et 40% en poids, et plus préférentiellement cette concentration est de l'ordre de 35% en poids.

Selon l'invention, le pH apparent de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisé peut être inférieur à 3, et de préférence compris entre 1 et 2,7.

Selon un aspect tout particulièrement avantageux du procédé de l'invention, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène stabilisée présente une grande pureté. De telles solutions aqueuses comportent avantageusement un résidu sec, mesuré après évaporation à 110°C, inférieur à 100 mg/kg, et de préférence compris entre 20 et 35 mg/kg. Par ailleurs, la conductivité d'une telle solution de haute pureté est inférieure à 120 $\mu\text{S}/\text{cm}$, et de préférence, elle est comprise entre 60 et 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$; tout préférentiellement, cette conductivité est de l'ordre de 80 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Ces solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène stabilisées par un acide phosphonique organique présentant une très grande pureté peuvent être obtenues à partir d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène elle-même pure, c'est-à-dire substantiellement débarrassée de ses impuretés métalliques et composés carbonés. Celle-ci peut être préparée selon des procédés bien connus de l'homme du métier, comme par exemple par distillation de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de qualité industrielle.

Lorsque le procédé de traitement selon la présente invention consiste en une désinfection ou stérilisation d'un article, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est avantageusement aspergée à chaud sur ledit article. Ainsi, la température de cette solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à la sortie du système d'aspersion peut se faire à plus de 70°C, et de préférence à une température comprise entre 190°C et 220°C. A des températures de cet ordre, la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène se présente sous la forme d'un brouillard, qui entre au contact de la surface de l'article à traiter.

L'article traité selon le procédé de l'invention peut être un aliment ou un article en aluminium, en carton ou en un polymère tel le polyéthylène téréphtalate ou, de préférence, le polyéthylène. Cet article peut plus particulièrement consister en un emballage pour un aliment, un produit cosmétique ou produit pharmaceutique. Le procédé selon l'invention convient plus particulièrement à la désinfection ou la stérilisation de tels articles.

Selon un autre aspect, l'invention consiste en une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute

pureté, dont le résidu sec est inférieur à 120 mg/kg, de préférence compris entre 20 et 50 mg/kg, cette solution étant stabilisée exclusivement par un acide phosphonique organique. Il est particulièrement avantageux que cette solution aqueuse présente une conductivité inférieure à 120 $\mu\text{S/cm}$, de préférence comprise entre 60 à 100 $\mu\text{S/cm}$, et plus préférentiellement de l'ordre de 80 $\mu\text{S/cm}$.

Une telle solution aqueuse, substantiellement exempte de tout agent stabilisant autre que les acides phosphoniques organiques, convient parfaitement pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention décrit plus haut.

A titre d'acide phosphonique organique pouvant être utilisé pour stabiliser la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène selon l'invention on peut citer les composés de formule (I) et (II) mentionnés ci-dessus.

La concentration en acide phosphonique dans ladite solution aqueuse est généralement inférieure à 50 mg/kg et de préférence elle est comprise entre 10 et 30 mg/kg. La concentration en poids en peroxyde d'hydrogène peut être comprise entre 15 et 70 % et de préférence entre 30 et 40 %, et plus préférentiellement encore, elle est de l'ordre de 35 %. Le pH de ladite solution aqueuse est avantageusement inférieur à 3 et de préférence compris entre 1 et 2,5.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène selon l'invention peut être préparée à partir d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté à laquelle on ajoute une quantité choisie d'un acide phosphonique organique tels ceux indiqués ci-dessus. Lorsque la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté présente une concentration importante en peroxyde d'hydrogène, par exemple une concentration de 35 % ou de 70 %, on peut, si nécessaire, la diluer avec une eau qui présente elle-même une grande pureté, par exemple de l'eau distillée.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention.

Exemple 1

En vue de la stérilisation d'emballages dont la surface est constituée d'une feuille de polyéthylène, on utilise un système d'aspersion comportant une buse d'aspersion suivie d'un Thermocoax dont le diamètre interne est de 3,5 cm et la longueur de 25 cm. Chaque emballage est aspergé avec 0,75 ml d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée à 35% en poids et stabilisé par de l'acide amino-tris-méthylènegphosphonique (ATMP) en une concentration de 26 mg/kg. A la sortie du Thermocoax, la solution aqueuse est à 200°C.

Le résidu sec de cette solution aqueuse stabilisée, mesurée après évaporation à 110°C, est de 20 mg/kg, sa conductivité est de 80 $\mu\text{S/cm}$ et son pH apparent de 2,5.

Après plus d'une semaine d'utilisation, aucun bouchage du système d'aspersion n'a été constaté. La mise en oeuvre de la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène décrite ci-dessus permet de nettoyer le système d'aspersion qu'une seule fois par semaine.

Exemple 2 (comparatif)

On reproduit l'exemple 1 avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée à 35 % similaire, mais stabilisée par 9 mg/kg d'une solution aqueuse de stannate de sodium à 40 %. Le résidu sec de cette solution aqueuse, mesuré après évaporation à 110°C, est de 23 mg/kg, sa conductivité de 40 $\mu\text{S/cm}$ et son pH de 3,1.

L'utilisation de cette solution aqueuse entraîne un bouchage du système d'aspersion au bout d'environ 35 heures. Dans ces conditions il est nécessaire de nettoyer le système d'aspersion une fois toutes les 24 heures.

Exemple 3 (comparatif)

On reproduit l'exemple 1 avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée similaire, mais stabilisée par 18 mg/kg de pyrophosphate acide de sodium et 2,2 mg/kg d'une solution aqueuse à 40 % de stannate de sodium. Le pH de cette solution est de 3,1.

L'utilisation de cette solution aqueuse entraîne un bouchage du système d'aspersion au bout d'environ 45 heures, ce qui oblige à le nettoyer une fois toutes les 24 heures.

Exemple 4

On reproduit l'exemple 1 avec une solution de peroxyde d'hydrogène distillée à 35% similaire mais stabilisée par de l'acide 1-hydroxy éthylène 1-1 diphosphonique (AHEP) en une concentration de 26 mg/kg.

Le résidu sec de cette solution stabilisée, mesurée après évaporation à 110°C, est de 25mg/kg et son pH

est de 2,6.

Après plus d'une semaine d'utilisation, aucun bouchage du système d'aspersion n'a été constaté. Lorsque le système d'aspersion a été nettoyé au moyen d'agents nettoyants classiques, il a été constaté que le nettoyage était plus aisé avec la solution de peroxyde d'hydrogène stabilisée par 26 mg/kg d'AHEP qu'avec 26 mg/kg d'ATMP (solution de l'exemple 1).

On entend ici par "nettoyage plus aisé", une meilleure dissolution du dépôt dans les agents nettoyants, un dépôt plus friable et une répartition plus homogène du dépôt sur les différents pièces du système d'aspersion.

Exemple 5

En vue de déterminer la stabilité de différentes solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène, on a mesuré leur perte relative en titre d' H_2O_2 après 16 heures à 96°C.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène distillée à 35% avant ajout de l'agent stabilisant, utilisée dans les exemples 1 à 4, a présenté dans ces conditions une perte relative de 5,4 %.

Les solutions aqueuses stabilisées utilisées dans les exemples 1, 2, 3 et 4 ont présenté des pertes relatives de, respectivement, 1,1 %, 1 %, 3 % et 1,1 %.

Revendications

1. Procédé de traitement d'un article par aspersion sur l'une au moins de ses surfaces d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène caractérisé en ce que ladite solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène aspergée est stabilisée exclusivement par un acide phosphonique organique.

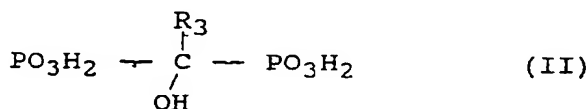
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide phosphonique organique est choisi dans le groupe constitué par :

(i) les composés de formule (I)



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en $C_1 - C_4$, et

(ii) les composés de formule (II)



dans laquelle R_3 représente l'hydrogène ou un radical alkyle en $C_1 - C_4$.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide phosphonique organique est l'acide amino-tris-méthylène-phosphonique.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide phosphonique organique est l'acide 1-hydroxy éthylène 1-1 diphosphonique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration en acide phosphonique organique dans ladite solution aqueuse est inférieure à 50 mg/kg, et de préférence est comprise entre 10 et 30 mg/kg.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration en poids en peroxyde d'oxygène dans ladite solution aqueuse est comprise entre 15% et 70 %, de préférence entre 30 % et 40 %, et plus préférentiellement de l'ordre de 35 %.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le résidu sec de ladite solution aqueuse est inférieur à 120 mg/kg, de préférence compris entre 20 et 50 mg/kg.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la conductivité de la solution aqueuse

est inférieure à 120 $\mu\text{S/cm}$, de préférence comprise entre 60 et 100 $\mu\text{S/cm}$, et plus préférentiellement elle est de l'ordre de 80 $\mu\text{S/cm}$.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la dite solution aqueuse est chauffée à une température supérieure à 70°C, de préférence comprise entre 190 ° C et 220°C.

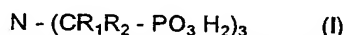
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le pH de ladite solution aqueuse est inférieur à 3, de préférence compris entre 1 et 2,5.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'article est un aliment ou un article, tel un emballage, en carton, en aluminium, ou en un matériau polymère tel le polyéthylène ou le polyéthylène-téréphtalate.

12. Solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de haute pureté caractérisée en ce que son résidu sec est inférieur à 120 mg/kg, sa conductivité est inférieure à 120 $\mu\text{S/cm}$, cette solution aqueuse étant stabilisée exclusivement par un acide phosphonique organique.

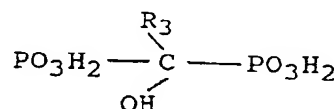
13. Solution aqueuse selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'acide phosphonique organique est choisi dans le groupe constitué par

(i) : les composés de formule (I).



dans laquelle R_1 et R_2 , identiques ou différents représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1 - \text{C}_4$, et

(ii) les composés de formule (II)



dans laquelle R_3 représente l'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1 - \text{C}_4$.

14. Solution aqueuse selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisée en ce que l'acide phosphonique organique est l'acide amino-tris-méthylène-phosphonique.

15. Solution aqueuse selon l'une des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que l'acide phosphonique organique est l'acide 1-hydroxy éthylène 1-1 diphosphonique.

16. Solution aqueuse selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisée en ce que la concentration en acide phosphonique organique est inférieure à 50 mg/kg, et de préférence est comprise entre 10 et 30 mg/kg.

17. Solution aqueuse selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisée en ce que la concentration en poids en peroxyde d'hydrogène est comprise entre 15 % et 70 %, de préférence entre 30 % et 40 % et plus préférentiellement de l'ordre de 35%.

18. Solution aqueuse selon l'une des revendications 12 à 17 caractérisée en ce que son résidu sec est compris entre 20 et 50 mg/kg.

19. Solution aqueuse selon l'une des revendications 12 à 18 caractérisée en ce que sa conductivité est comprise entre 60 et 100 $\mu\text{S/cm}$, et de préférence elle est de l'ordre de 80 $\mu\text{S/cm}$.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 94 40 1640

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|--|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL6) |
| X | FR-A-1 449 711 (MONSANTO COMPANY) * page 1, colonne de droite, dernier alinéa - page 2, colonne de gauche, alinéa 2; exemples; tableaux * | 12-15 | A61L2/18 C01B15/037 A01N59/00 |
| X | FR-A-1 271 518 (HENKEL & CIE) * page 2; exemples * | 12,13,17 | |
| A | WO-A-79 01074 (EX-CELL-O CORPORATON) * revendications; figures * | 1-11 | |
| A | EP-A-0 265 381 (CIBA-GEIGY) * page 2, ligne 1 - ligne 15; revendications * | 1-19 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL6) |
| | | | A61L C01B A01N |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 2 Novembre 1994 | Examinateur Cousins-Van Steen, G |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | | |

EPO FORM 1501 03.02 (P04C01)